

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**UFFICIO CENTRALE BREVETTI**  
**BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE**  
**N. ~~1061813~~**

*Il presente brevetto viene concesso per l'invenzione oggetto della domanda sotto specificata:*

R. DOMANDA	Anno
2471976	

Cod. Prov.	CANCELLA COMMERCIO	CODICI	DATA PREZ. DOMANDA					G V P
			G	M	A	M	G	
15	MILANO	200152	5	0	6	7	6	1009

C 0 9 B

**TITOLARE** MONTEDISON S.P.A.  
A MILANO

**TITOLO** COLORANTI ROSSI FLUORESCENTI PER  
MATERIE PLASTICHE

**INV. DES.** FILIPPO MARIA CARLINI  
GIOACCHINO BOFFA  
CAMILLO PAFFONI

30 APR. 1985

Roma, li \_\_\_\_\_

IL DIRETTORE

Ing. S. RUGGIERO

*[Handwritten signature]*

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"COLORANTI ROSSI FLUORESCENTI PER MATERIE PLASTICHE"

A nome MONTEDISON S.p.A., di nazionalità Italiana,  
con sede in Milano, Foro Buonaparte, 31.

Inventori designati: Filippo Maria Carlini, Gioacchino  
Boffa, Camillo Paffoni.

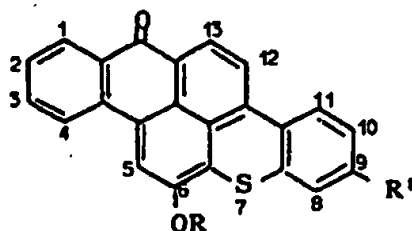
Depositata il:

25 GIU. 1976

247 19 A/76

\*\*\*\*\*

La presente invenzione si riferisce ad una clas-  
se di composti organici di formula generale:



100313

in cui:

R = alchili alifatici di tipo  $C_nH_{2n+1}$  a catena

con  $5 \leq n \leq 12$ ;

R' = H, alchile, alcossile aventi un numero di atomi  
di carbonio compreso tra 1 e 4.

Tale classe di nuovi composti sono coloranti e  
trovano particolare e vantaggioso impiego nella tin-  
tura di materie plastiche quali il polimetilmetacri-  
lato, PVC rigido, poliolefine, copolimeri ABS, poli-  
carbonati ed in particolare polistirolo.

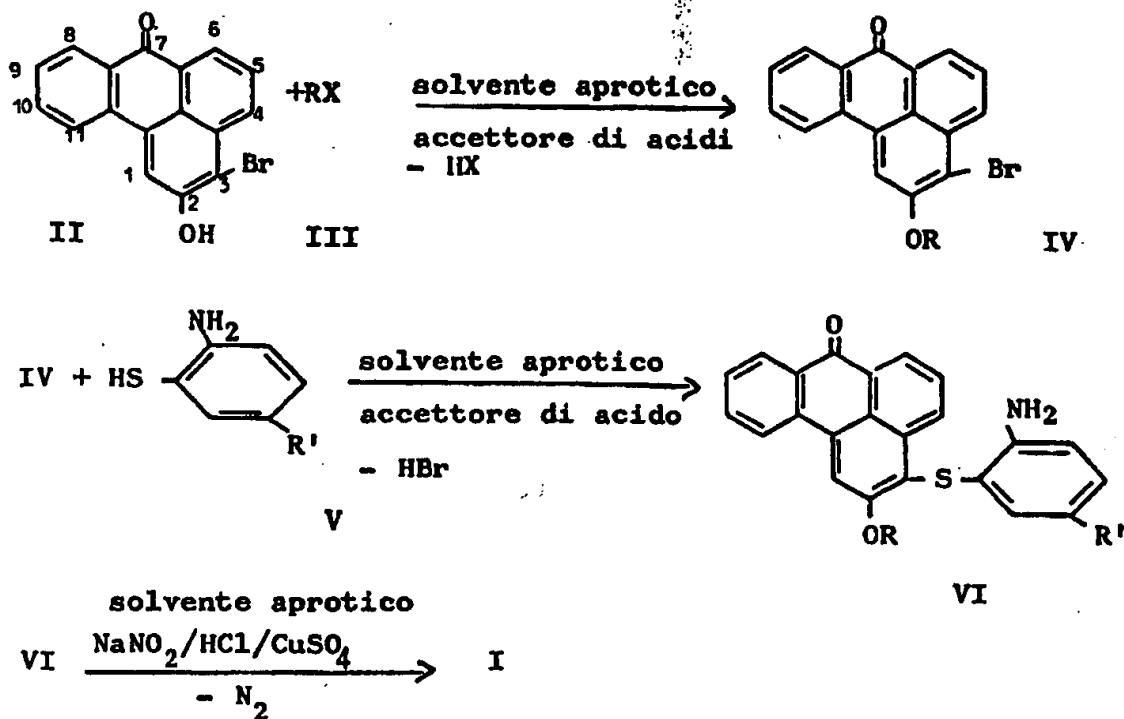
I coloranti oggetto della presente invenzione im-  
partiscono ai suddetti materiali un colore rosso

neutro molto fluorescente di elevate solidità generali in particolare alla luce ed al calore. Toni pieni e puri possono essere ottenuti anche qualora i coloranti dell'invenzione vengano tagliati con  $TiO_2$ , secondo note tecniche.

Scopo pertanto della presente invenzione è quello di provvedere una nuova classe di composti aventi utili applicazioni industriali ed il relativo metodo di preparazione. Questo ed altri scopi, che più chiaramente potranno apparire al tecnico del ramo, sono raggiunti secondo la presente invenzione dalla classe di composti aventi la formula (I).

I composti di struttura (I) vengono preparati, secondo la tecnica sostanzialmente convenzionale, a partire dal 3-alogeno-2-idrossi benzantrone, (II) ove l'alogenuro è Bromo o cloro, per reazione con alogeno derivati alchilici (III). Preferibilmente si impiega il bromo derivato.

Successivamente i bromo-alcossi-benzantroni di tipo (IV) così ottenuti vengono condensati con o-ammino-tiofenoli (V) e finalmente i condensati così ottenuti si ciclizzano mediante la reazione di diazotazione ed eliminazione di  $N_2$  di Pschorr. Lo schema generale è il seguente:



ove R ed R' hanno i significati già dati e X è Cl, Br.

La reazione di condensazione fra il 3-(Bromo o cloro)-2 idrossi-benzantrone (II) e gli alogenuri alchilici (III) viene condotta in solventi aprotici dipolari, come ad es. dimetilformammide, dimetilacetammide, 1-metilpirrolidone, dimetilsolfossido, esametilfosfortriammide, in presenza di adatti accettori di acidità inorganici come carbonato sodico o potassico anidri, od organici, come piridina, 2,6-dimetil-piridina e simili.

Si ottengono così gli intermedi (IV) che reagiscono con gli o-ammino-tiofenoli di tipo (V) in condizioni analoghe alle precedenti per dar luogo ai pro

dotti di condensazione di tipo (VI). In entrambi i casi le temperature di reazione ottimali variano da 80°C fino a 120°C ed i tempi di reazione da 2 a 8 ore circa.

La reazione di chiusura che conduce ai prodotti finali di tipo (I) viene effettuata per diazotazione del gruppo amminico dell'intermedio (VI) a mezzo di  $\text{NaNO}_2$  ed  $\text{HCl}$  in solventi aprotici. La successiva ciclizzazione con perdita di azoto viene condotta o in un solvente aprotico dipolare del tipo sopra detto e/o in un diettore del dietilenglicole o del tetraetilenglicole, preferibilmente in presenza di addatti catalizzatori come sali di rame ed in particolare  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Trattasi di tecniche sostanzialmente convenzionali.

L'intermedio di struttura (II), impiegato per la preparazione dei coloranti oggetto della presente invenzione è un 3-bromo (o cloro)-2-idrossi-benzantrone mentre l'intermedio (IV) è il corrispondente 3-bromo (o cloro)-2-alcossi-benzantrone che sono reperibili o sintetizzabili secondo tecniche note.

Per esempio nitrando il 3-amminobenzantrone acetilato, si ottiene il 2-nitro-3-acetamminobenzan

MONTEDISON S.p.A.

trone che, per idrolisi acida, diazotazione e riscaldamento a ricadere con alcool e alluminio in polvere, dà il 2-idrossibenzantrone, il quale, bromurato e alchilato dà il 3-bromo-2-idrossibenzantrone e il 3-bromo-2-alcossibenzantrone.

L'applicazione sul supporto plastico dei coloranti oggetto dell'invenzione (I) viene effettuata miscuando il colorante colla resina in polvere o in granuli.

La miscela viene poi sottoposta ad un trattamento di omogeneizzazione che si può effettuare o per calandratura o per passaggio in trafila alla temperatura più adatta per ogni tipo di resina. Ad esempio, nel caso del polistirolo, l'omogeneizzazione viene eseguita in trafila a 190°-220°C.

Successivamente il materiale proveniente dalla trafila viene trasformato in granuli in apposite taglierine e sottoposto quindi alle operazioni di stampaggio, ad esempio mediante presse ad iniezione.

Gli esempi che seguono sono dati a scopo illustrativo, senza voler in alcun modo limitare gli aspetti più generali dell'invenzione.

Allo scopo di illustrare meglio le buone solidità alla luce dei manufatti tinti con coloranti og-



932

getto dell'invenzione, negli esempi 5 e 6 vengono presentati nella tabella seguente i valori di solidità alla luce su polistirolo per termini rossi di analoga struttura.

ESEMPIO 1

a) Preparazione dell'intermedio (IV) con  $R = C_5H_{11}$ .

6,5 g di 3-bromo 2-idrossibenzantrone vengono miscelati con 2,12 g di sodio carbonato anidro, 50 ml di dimetilformammide (DMF) e 4,5 g di n-a milbromuro.

Si riscalda sotto agitazione a 140°C e si mantiene per 2 ore. Si filtra a freddo lavando con poca DMF, acqua e metanolo. Si ottengono 6,0 g di prodotto che, dopo cristallizzazione da DMF, dà all'analisi centesimale valori per il Carbonio, Idrogeno e Bromo in accordo coi valori teorici calcolati per l'intermedio di tipo IV con  $R = C_5H_{11}$ .

b) Si esegue indi la condensazione con o-ammino-tiofenolo con le seguenti modalità:

1,56 g di o-ammino-tiofenolo vengono miscelati con 1,06 g di carbonato di sodio anidro e 15,0 ml di dimetilformammide. Si scalda sotto agitazione per 30 minuti circa ad 80°C indi si introducono gradualmente 3,95 g del prodotto ottenuto dalla fase precedente (a) disciolto in 30 ml di DMF.



Si riscalda a  $120^{\circ}\text{C}$  e si mantiene per 4-5 ore.

Si lascia raffreddare a temperatura ambiente, in  
di si scarica la massa in 200 ml di acqua acida per  
aggiunta di 1ml di acido cloridrico concentrato  
al 36%. Si filtra, si lava fino a neutralità con  
acqua. Si essicca a  $100^{\circ}\text{C}$  ottenendo 3,7 g di pro-  
dotto cromatograficamente unitario.

Tale prodotto risponde alla formula (VI) con  
 $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$  ed  $\text{R}' = \text{H}$  ed i valori analitici trova-  
ti per carbonio, idrogeno, azoto e zolfo sono,  
dopo cristallizzazione da o-diclorobenzolo, in  
ottimo accordo coi valori calcolati per la for-  
mula bruta corrispondente.

c) Ciclizzazione del condensato ottenuto nella fase  
b).

3,6 g del prodotto di condensazione ottenuto dal-  
la precedente fase (b), vengono dispersi in 50ml  
di DMF e la soluzione viene scaldata ad  $80^{\circ}\text{C}$  per  
30 minuti.

Si raffredda a  $0-5^{\circ}\text{C}$ , si acidifica nettamente  
con HCl conc. e si gocciola in 30 minuti circa  
una soluzione di 0,58 g di nitrito sodico in 5-  
-10 ml di acqua. Si agita per 2 ore a  $0-5^{\circ}\text{C}$ , indi  
si lascia salire la temperatura al valore ambin  
te e si caricano 0,04 g di  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Si scalda

poi gradualmente a 110°C circa e si lascia per 3 ore a tale valore.

Si filtra a freddo, lavando con DMF ed acqua bollente. Si ottengono 2,9 g di un colorante avente la struttura (I) con  $R = C_5H_{11}$ ,  $R' = H$ .

L'analisi elementare del prodotto, cristallizzato da dimetilformammide e cromatograficamente unitario, dà i seguenti valori:

trovato %	C	H	S
per $C_{28}H_{22}O_2S$	79,5	5,25	7,5
calcolato %	79,6	5,25	7,59

Gli spettri IR e di massa concordano con la struttura proposta.

La soluzione del prodotto in DMF dà luogo ad un massimo di assorbimento nel visibile a  $\lambda = 540 \text{ m}\mu$  con un valore di coefficiente di estinzione molare  $\epsilon \cong 19.500$ .

#### ESEMPIO 2 (applicativo)

0,02 g di colorante di formula generale (I) con  $R = C_5H_{11}$  ed  $R' = H$ , ottenuti secondo l'esempio precedente, predispersi ed omogeneizzati con 100 g di polistirolo in tamburo rotante per 18 ore, vengono condizionati a 110°C circa per una notte. La resina, caricata nella tramoggia della trafilatura, viene estru-

sa alla temperatura di 190-220°C.

Il materiale proveniente dall'estrusione, dopo granulazione, viene accuratamente essiccato e successivamente stampato con pressa ad iniezione ad una temperatura compresa fra 220° e 300°C.

Il manufatto così ottenuto, di colore rosso intenso e vivamente fluorescente, viene sottoposto alle prove di solidità in accordo alle norme UNI (Ente Italiano Unificazione) corrispondenti a quelle A.A.T.C.C. degli USA. Il materiale granulato, sottoposto ai tests di termostabilità, per estrusione con cicli di 1 minuto, a temperatura compresa fra 220° e 300°C, mostra in generale ottime solidità, in particolare alla luce (valore della scala ISO = 6 ), ed alla temperatura con termostabilità ottima.

Operando in maniera analoga con polimetilmetacrilato si ottiene un manufatto il cui valore di solidità alla luce è 7.

Qui di seguito vengono riportati ulteriori esempi (3 e 4) relativi a coloranti della presente invenzione ottenuti in modo analogo all'esempio 1 con le caratteristiche applicative dei manufatti tinti con detti coloranti della classe oggetto della invenzione ed alcuni esempi (5 e 6) di confronto con coloranti in cui  $n < 5$  nella formula (I) che danno luo

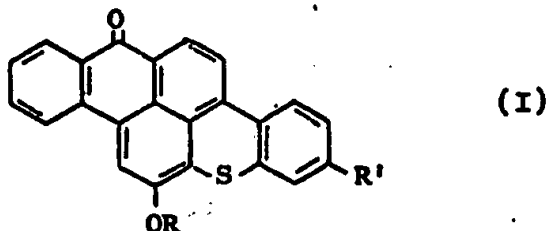
CATO  
CATO  
BOLL

go in polistirolo a valori di solidità alla luce inferiori.

Es. No.	per R'=H R	$\lambda_{\max}$ (DMF)	$\xi$ (DMF)	Solidità luce su polistirolo	Solidità luce su polimetilmeta- crilato	Termostabi- lità
3	$n-C_8H_{17}$	540m $\mu$	18.100	5-6	7	ottima
4	$n-C_{12}H_{25}$	"	19.300	5-6	7	"
5	$CH_3$ (di confronto)	"	18.700	5	7	"
6	$CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (di confronto)	"	18.100	4-5	7	"

### RIVENDICAZIONI

- 1) Coloranti rossi fluorescenti plastosolubili derivati dal 2-idrossibenzantrone di formula generale:



in cui:

$R' = H$ , alchile, alcossile aventi un numero di a tomi di carbonio compreso tra 1 e 4;

$R =$  alchile — alifatico  $C_n H_{2n+1}$  con  $5 \leq n \leq 12$

- 2) Il colorante dell'esempio 1.
- 3) Il colorante dell'esempio 3.
- 4) Il colorante dell'esempio 4.
- 5) Impiego di coloranti di formula generale (I) nella colorazione in massa di polimetilmetacrilato, PVC rigido, poliolefine, copolimeri ABS (acrilonitrile/ butadiene/ stirolo), ed in particolare polistirolo.
- 6) Materiali di cui alla rivendicazione 5) colorati in tono rosso fluorescente con coloranti di formula generale (I).
- 7) Processo per la preparazione di coloranti di struttura (I) caratterizzato dal fatto che detti coloranti si ottengono per condensazione in sol-

MONTEDISON S.p.A.

venti aprotici di 2-idrossi-3-bromo o cloro benzantrone con alogenuri alifatici, cloruri o bromuri, e successiva condensazione a temperatura compresa tra 80° e 120°C, con o-ammino-tiofenoli in solventi aprotici e/o in eteri di polietilenglicoli, ed infine per diazotazione a 0-5°C e ciclizzazione mediante riscaldamento a 110°C circa in presenza di sali di rame dell'intermedio ottenuto.

Milano, 25 GIU. 1976

FG/sd

MONTEDISON S.p.A.



Ufficiale Rogante  
(Pietro Messineo)

F.2290

DICHIARAZIONE D'INVENTORI

247 19 A/76

La sottoscritta chiede che venga(no) designat(i) qual(i) inventor(i) del trovato dal titolo:

"COLORANTI ROSSI FLUORESCENTI PER MATERIE PLASTICHE"

1061813

i( ) Sig( ): Filippo Maria Carlini, Gioacchino Boffa, Camillo Paffoni.

Milano, 24.6.76

  
MONTEDISON S.p.A.

I( ) sottoscritt(i) Filippo Maria Carlini, Gioacchino Boffa, Camillo Paffoni \_\_\_\_\_

accetta(no) di essere designat(i) qual(i) autor(i) del trovato sopra descritto di cui riconosco(no) che la MONTEDISON S.p.A.

\_\_\_\_\_ a sensi di legge e di contratto, ha la piena proprietà per l'Italia e per l'estero, e si impegna(no) a firmare tutti i documenti e a svolgere tutti gli atti che siano necessari per depositare domanda di brevetto su detto ritrovato in qualunque Paese straniero, per l'ottenimento dei brevetti e per assicurare i relativi titoli alla predetta Società.

firma dell'inventore

1° *Filippo Maria Carlini*  
3° *Camillo Paffoni*  
2° *Gioacchino Boffa*  
.....



Milano, 24.6.76

F.2290

24719A/76

MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO

E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO CENTRALE BREVETTI - ROMA -

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

La MONTEDISON S.p.A., società italiana, con sede in Milano, Foro Buonaparte, 31 e domiciliata ai fini del presente atto in Milano, Largo Guido Donegani 1/2, fa domanda per ottenere un attestato di brevetto per invenzione industriale per un trovato avente per titolo "COLORANTI ROSSI FLUORESCENTI PER MATERIE PLASTICHE".

Inventori designati: Filippo Maria Carlini, Gioacchino Boffa e Camillo Paffoni.

Allega i seguenti documenti:

- 1) Descrizione dell'invenzione in duplo
- 2) Attestazione di versamento in C/C postale N. 1/11770 di £.37.000.= N. del 24.6.76
- 3) Marca da bollo da £.700.=
- 4) Dichiarazione di consenso degli inventori.

La sottoscritta, avvalendosi della facoltà concessa dall'art.38 del R.D. 29.6.1939 N.1127, chiede inoltre che la visione pubblica e la stampa del brevetto vengano differite del periodo massimo concesso dalla legge, cioè di mesi sei a partire dalla concessione. La tassa relativa (£.5.000.=) è compresa nel versa-

1031313



mento di cui al punto n.2).

Milano, 25 GIU 1976

MONTEDISON S.p.A.



Ufficiale Rogante  
(Pietro Massimino)